

**МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОЛЬГИ СПЛАВА
 $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$, ПОЛУЧЕННОЙ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ЗАТВЕРДЕВАНИЕМ**

Аннотация. Исследования микроструктуры сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$ показали, что увеличение скорости охлаждения расплава от 10^2 до 10^5 К/с приводит к изменению механизма затвердевания. При скорости охлаждения расплава 10^2 К/с наблюдается последовательное затвердевание дендритов фазы Sn_4In а затем в междендритном пространстве фаз BiIn , BiIn_2 . Фольга сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$, полученная высокоскоростным затвердеванием, состоит из фаз BiIn , BiIn_2 и Sn_4In , образующих кружевоподобную структуру. Химический состав фольги, определенный рентгеноспектральным микроанализом, постоянен по толщине. Зерна фаз фольги сплава имеют микрокристаллическую структуру и текстуру. Старение быстрозатвердевшей фольги при комнатной температуре вызывает укрупнение выделений фаз и зерен, что обуславливает изменение её физических свойств. Старение фольги вызывает увеличение микротвердости и влияет на деформацию растяжения: происходит упрочнение быстрозатвердевшего сплава на начальном этапе деформации и уменьшение его пластичности.

Ключевые слова: висмут, индий, олово, бессвинцовый припой, зерно, текстура, фаза, микротвердость, удельная поверхность.

Annotation. Studies of the microstructure of the $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$ alloy showed that an increase in the cooling rate of the melt from 10^2 to 10^5 K/s leads to a change in the solidification mechanism. At a melt cooling rate of 10^2 K/s, consecutive solidification of the dendrites of the Sn_4In phase and then in the interdendritic space of the BiIn , BiIn_2 phases is observed. The foils of $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$ alloy, produced with rapid solidification, consist from phases BiIn , BiIn_2 and Sn_4In , forming lace similar structure. Chemical composition, determined with X-ray microanalysis of volumes placed to opposite surface of the foil, is coincided. Grains of phases have microcrystalline structure and complex texture. Ageing rapidly solidified foils at room the temperature causes increase the microhardness and affects the deformation of stretching: hardening of the rapidly solidified alloy occurs at the initial stage of the deformation and reduce ductility.

Key words: bismuth, indium, tin, without lead spay, grain, texture, phase, microhardness, specific surface.

Активные исследования структуры легкоплавких припоев, проводимые в разных странах [1-5], связаны с заменой компонентов опасных для здоровья человека и окружающей среды (свинца, ртути и др.) на более безопасные (например, висмут, индий, серебро и др.) и с повышением их технологических характеристик. Однако замещающие компоненты значительно дороже свинца, что приводит к увеличению стоимости бессвинцовых припоев. Для ее уменьшения целесообразно использовать ресурсо- и энергосберегающие технологии, к которым относится высокоскоростное затвердевание. Известно [6-8], что при сверхвысоких скоростях охлаждения формируется структура, значительно отличающаяся от структуры сплавов, получаемых традиционными технологиями. В связи с этим целью исследования является определение параметров структуры и физических свойств сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$, изготовленного высокоскоростным затвердеванием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный сплав $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$ (числа указывают концентрацию компонентов в атомных процентах) изготовлен сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Образцы для исследований получали при двух скоростях охлаждения расплава. Массивные образцы $3 \times 6 \times 15$ мм затвердевали при охлаждении расплава на воздухе в графитовой изложнице. Для получения фольги кусочек сплава массой $\approx 0,15$ г расплавляли и инжигировали на внутреннюю полированную поверхность вращающегося медного цилиндра. Расплав растекался по поверхности и кристаллизовался в виде фольги длиной до 15 см, шириной до 12 мм. Для исследования использовалась фольга толщиной 40 ... 70 мкм. Скорость охлаждения расплава при изготовлении массивных образцов составляла приблизительно 10^2 К/с, для фольги не менее 10^5 К/с [6]. Микроструктура фольги исследована с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP, дополнительно оснащенного приставками для рентгеноспектрального микроанализа и фазового анализа. Микроструктура и состав фольги исследовались у стороны фольги *A*, прилегающей к кристаллизатору, у противоположенной стороны *B*, а также в поперечном сечении фольги *C*. Параметры микроструктуры определялись методом случайных секущих [9] с погрешностью 10 %. Измерение микротвердости проведено на приборе ПМТ-3 с погрешностью 5 %. Испытания на растяжение выполнено на установке Testometric M350-10CT при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения микроструктуры сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{33}$, полученные с помощью РЭМ в отраженных электронах, приведены на рисунке 1. Микроструктура массивного образца, полученного при скорости охлаждения расплава 10^2 К/с представлена на рисунках 1а и 1б.

Микроструктура быстрозатвердевшей фольги, синтезированной при скорости охлаждения расплава 10^5 К/с, изображена на рисунках 1в и 1г. Как в массивных образцах, так и в фольге наблюдаются белые, серые и темные частицы. Однако размеры частиц и их расположение в массивных образцах и фольге различаются. В микроструктуре массивных образцов наблюдается образование первичных крупных дендритов, сформированных темными частицами. Длина ветвей дендритов достигает 1мм, а ширина составляет 20-30 мкм. Междендритное пространства заполняют серые и белые частицы. При повышении скорости охлаждения расплава наблюдается уменьшение частиц фаз на порядок от десятков до единиц микрон. Распределение частиц в фольге носит хаотичный характер, что свидетельствует об изменении механизма затвердевания.

Для определения фазового состава фольги с помощью рентгеноспектрального микроанализа проведены исследования элементного состава нескольких частиц различного цвета. На рисунке 2 и в таблице 1 представлена микроструктура одного из участков и результаты исследований элементного состава отдельных частиц массивных образцов. Установлено, что массивные образцы затвердевают с образованием трех фаз. Концентрации висмута и индия в светлых участках сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$ совпадают и близки к 50 % (концентрация олова около 2 ат. %), что свидетельствует об образовании ϵ -фазы (BiIn). В серых областях концентрация висмута достигает 34 ат. %, индия – 64 ат. %, олова – 2...4 ат. %, что указывает на образования фазы BiIn_2 . В темных областях олово имеет наибольшую концентрацию (59 ат. %), концентрации индия и висмута равны 30–35 и 10–12 ат. %, соответственно. Темные частицы принадлежат γ -фазе (Sn_4In), являющейся фазой с переменной растворимостью. Избыток индия приводит к образованию большого количества вакансий и обеспечивает растворимость Bi до 10 ат.%. Приведенные результаты показывают, что затвердевание в массивных образцах протекает последовательно. Несмотря на близость температур плавления получаемых фаз, равных 119, 110 и 89 °С для Sn_4In , In_2Bi и InBi , соответственно [10], первой затвердевает наиболее тугоплавкая фаза Sn_4In , образуя крупные первичные дендриты. Фазы In_2Bi и InBi выделяются в междендритном пространстве.

На рисунке 3 приведены результаты исследования элементного состава частиц фольги. Распределение элементов вдоль линии сканирования демонстрирует концентрации элементов в различных участках такие же, как для массивных образцов. Анализ показывает, что увеличение скорости охлаждения расплава не приводит к появлению новых фаз. Однако в микроструктуре быстрозатвердевшей фольги наблюдается равномерное распределение частиц фаз. Методом секущих определены объемные доли вышеуказанных участков. Объемная доля светлых участков равна $V_1 = 0,41$, серых – $V_2 = 0,04$ и темных $V_3 = 0,55$.

Средняя хорда случайных секущих d , попадающих на сечения фаз, не превышает 2,2 мкм. Удельная поверхность границ, разделяющих светлые, серые и темные участки достигает $S = 1 \text{ мкм}^{-1}$.

Химический состав фольги, определенный рентгеноспектральным микроанализом в слоях, прилегающих к поверхностям A , B и в слое C , приведены в таблице 2. Различие между концентрациями каждого из компонентов в слоях незначительно, т.е. при перемещении межфазной границы расплав – твердое тело от поверхности A к поверхности B перераспределение компонентов незначительное, что обусловлено большим переохлаждением жидкой фазы при высокой скорости её охлаждения.

Изображения зеренной структура ϵ -фазы (BiIn) и γ -фазы (Sn_4In) фольги сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$, а также схемы окраски зерен ϵ -фазы и γ -фазы представлены на рисунке 3. Сечения фаз состоят из одного или нескольких сечений зерен. Для ϵ -фазы средняя длина хорды случайных секущих на сечениях зерен – $d = 0,7 \text{ мкм}$, удельная поверхность высокоугловых границ зерен – $S_r = 0,22 \text{ мкм}^{-1}$, линейная плотность линейных границ зерен (ребер) – $L = 0,17 \text{ мкм}^{-2}$. Эти данные указывают на формирование микрокристаллической структуры в ϵ -фазе. Микрокристаллическая структура образуется и в γ -фазе. Дисперсность фаз и микрокристалличность зеренной структуры являются положительными факторами при использовании быстрозатвердевшей фольги в качестве припоев [11].

Фазы сплава характеризуются анизотропией физических свойств. В связи с этим важным фактором, определяющим физические свойства поликристаллической быстрозатвердевшей фольги, является наличие в ней текстуры. В таблице 3 приведены полюсные плотности дифракционных линий γ - и ϵ - фаз фольги через сутки после ее изготовления. Наибольшим значением полюсной плотности в γ -фазе характеризуется дифракционная линия 0002, что указывает на формирование текстуры (0001). На долю такой ориентировки приходится 94 % объема зерен, ориентированных плоскостью (0001) параллельно поверхности фольги. Формирование текстуры в быстрозатвердевшей фольге наблюдалось в сплавах Al , Sn и Pb [12-14]. Образование текстуры в сплавах при высокоскоростном затвердевании объясняется теорией необратимых процессов. Согласно принципу максимальной скорости работы сил диссипации [15] переход расплава в равновесное состояние происходит так, чтобы скорость уменьшения энтальпии сплава в процессе кристаллизации была максимальной. Поэтому преимущественно растут зерна, у которых плотноупакованные плоскости перпендикулярны направлению теплового потока. В γ -фазе такой плоскостью является базисная плоскость (0001). В ϵ - фазе наблюдается сложная текстура. Наибольшие значения полюсных плотностей (от 1,6 до 2,8) принадлежат дифракционным линиям 102, 211, 202 и 212. Происходит формирование слабовыраженной

текстуры (102)+(211)+(202)+(212), что обусловлено незначительным отличием плотности упаковки соответствующих кристаллографических плоскостей в ϵ - фазе.

Зависимость микротвердости быстрозатвердевшей фольги сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$ от времени выдержки при T_k представлено на рисунке 4. За время старения в течение 100 ч микротвердость увеличилась почти в два раза и сравнялась с микротвердостью массивного сплава. В процессе измерения микротвердости фольги происходит пластическая деформация ее объема, расположенного под алмазной пирамидкой. Так как комнатная температура T_k для сплава является высокой ($T_k \approx 0,8 T_{\text{пл}}$, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления сплава в шкале Кельвина), границы зерен являются разупрочненными зонами [16]. Поэтому пластическая деформация обусловлена скольжением внутри зерна и зернограницным проскальзыванием [17]. После высокоскоростного затвердевания границы зерен содержат большое количество различных дефектов. Большая площадь несовершенных зеренных границ в быстрозатвердевшей фольге приводит к низкой микротвердости фольги по сравнению с массивными образцами (в два раза). Однако благодаря диффузии происходит улучшение структуры границы, что приводит к уменьшению вклада зернограницного проскальзывания в величину деформации, что проявляется в увеличении микротвердости.

Старение быстрозатвердевшей фольги сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$ влияет и на другие механические свойства. На рис. 6 приведена кривая растяжения фольги через три часа после ее изготовления. При малых деформациях наблюдается резкое увеличение напряжения σ . Максимальное значение $\sigma_{\text{макс}} = 20$ МПа достигается при относительном удлинении $\epsilon \approx 4 \%$, затем σ монотонно уменьшается и наступает разрушение фольги, связанное с образованием микро и макропор, при этом относительное удлинение при разрушении фольги δ составляет 25 %. Увеличение времени старения фольги при комнатной температуре с 3 ч до 2300 ч приводит к увеличению $\sigma_{\text{макс}}$ с 20 до 40 МПа и уменьшению относительного удлинения δ с 25 % до 10 %. Наблюдаемые изменения в механических свойствах при растяжении также связаны с протеканием диффузионных процессов, приводящих к улучшению структуры границ зерен и уменьшению вклада зернограницного проскальзывания в общую величину деформации.

ВЫВОДЫ

Фольга сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$, полученная высокоскоростным затвердеванием, состоит из фаз BiIn , BiIn_2 и Sn_4In , образующих кружевоподобную структуру. Зерна фаз фольги сплава имеют микрокристаллическую структуру. В быстрозатвердевших фольгах γ -фаза имеет четкую текстуру (0001). Выдержка быстрозатвердевшей фольги при комнатной температуре вызывает укрупнение выделений фаз и зерен, обуславливает изменение её механических свойств.

Список принятых обозначений

A – поверхность фольги, контактируемая с кристаллизатором;

B – поверхность фольги, противоположная поверхности A ;

C – поверхность в средней части поперечного сечения фольги;

V – объемная доля фаз, отн. ед.;

S – удельная поверхность фаз и зерен, мкм^{-1} ;

L – плотность линейных элементов границ зерен (ребер), мкм^{-2} ;

$T_{\text{к}}$ – комнатная температура, $^{\circ}\text{C}$;

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления сплава, K ;

$\sigma_{\text{макс}}$ – максимальное напряжение фольги при ее растяжении, МПа ;

ε – относительная деформация фольги при ее растяжении, %;

δ – относительное удлинение фольги при разрыве, %;

Литература

1. Kamal V., Goudo E. S. Effect of Rapid Solidification on Structure and Properties of some lead-free solder alloy. *Materials and Manufacturing Process*. 2006. Vol. 21, P. 736–740.
2. Yoon S. W., Pho B.-S., Lee N. M., Kim C.-U., Lee B.-J. Investigation of the phase equilibria in the Sn-Bi-In alloys system. *Metal. Mater. Trans.* 1994. Vol. 30, P. 1503–1515.
3. Ruggiero M. A., Rutter J. W. Origin of microstructure in 310 K eutectic of Bi-In-Sn ternary system. *Mater. Sci. Technol.* 1995. Vol. 11, P. 136–142.
4. Шепелевич В. Г., Гусакова С. В., Гусакова О. В. Структура и микротвердость сплавов $(\text{SnIn})_{100-x}\text{Bi}_x$. Материалы 10-й Международной научно-технической конференции «Приборостроение-2017», 1-3 ноября 2017. Минск, 2017. С. 240–242.
5. Sengupta S., Sodo H., Mclean A. Evolution of microstructure in bismuth – indium – tin eutectic alloy. *J. of Material Science*. 2005. Vol. 40, Iss. 9/10, P. 2607–2610.
6. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния, Москва: Металлургия, 1982.
7. Шепелевич В. Г. Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы, Минск: БГУ, 2015.
8. Галенко П.К., Данилов Д.А. Квазистационарные формы роста кристаллов при локально-неравновесной диффузии примеси ЖТФ. 2000. Т. 73, № 6, С. 1278–1288.
9. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография, Москва: Металлургия, 1976.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т. Т1, Т3, кн.1 /Под общ. Ред. Н.И.Лякишева//М.Машиностроение, 2001.
11. Пашков И. Н., Пикунов М. В., Таволжанский С. А., Пашков А. И. Разработка процессов получения и применения сплавов припоев в дисперсионном состоянии с микрокристаллической или аморфной структурой. *Металлург*. 2010. № 6, С. 43–45.
12. Shepelevich V. G., Sivtsova P. A., Vasilevich E. Y., Gutko E. S., Kukareko K.V. Texture of rapidly solidified foils of aluminum and its alloys *J. of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 403, Iss. 1–2, P. 267–269.
13. Белая О. Н., Шепелевич В. Г. Структура и фазовый состав сплавов на основе свинца, полученных методом высокоскоростного затвердевания. Материалы. Технологии. Инструменты. 2009. Т. 14, № 4, С. 67–71.
14. Гусакова О. В., Шепелевич В. Г., Щербаченко Л. П. Старение быстрозатвердевших эвтектических сплавов Sn-Bi, Sn-Pb и Bi-Cd. Перспективные материалы. 2016. № 5, С. 25–32.
15. Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов в механике сплошной среды, Москва: Мир, 1966.
16. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов, Москва: Мир, 1972.

17. Кайбышев О. А., Валиев Р. З. Границы зерен и свойства металлов. Москва: Металлургия, 1987.

Таблица 1. Элементный состав частиц, составляющих массивный образец

№ спектра	Концентрация компонентов, ат. %		
	Bi	Sn	In
8	49,8	1,3	48,9
9	33,0	2,5	64,5
10	9,3	59,0	31,7

Таблица 2. Химический состав фольги сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$

Поверхность фольги	Компоненты, ат. %		
	Bi	Sn	In
<i>A</i>	26,8	34,9	38,3
<i>B</i>	27,4	34,7	37,9
<i>C</i>	27,2	34,7	38,1
Среднее значение	27,1	34,8	38,1

Таблица 3 – Полюсная плотность дифракционных линий ϵ - и γ -фаз

Дифракционная линия ϵ -фазы	Полюсная плотность	Дифракционная линия γ -фазы	Полюсная плотность
111	0,3	$10\bar{1}0$	0,0
200	0,0	$11\bar{2}0$	0,1
002	0,2	0002	6,6
102	2,0	$11\bar{2}1$	0,0
211	1,6	$20\bar{2}0$	0,0
112	0,3	$20\bar{2}2$	0,2
220	0,2	$20\bar{2}1$	0,1
202	1,6	-	-
212	2,8	-	-

Список подрисуночных подписей

Рисунок – 1 Микроструктура сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$: а, б – массивные образцы, в, г – быстрозатвердевшая фольга

Рисунок – 2 Микроструктура участка массивного образца сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$

Рисунок – 3 Микроструктура фольги сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$ и распределение элементов вдоль линии сканирования $L - L^I$.

Рисунок – 4 Зеренная структура фаз фольги сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$ и схемы окраски зерен: а и в – ϵ -фазы (BiIn), б и г – γ -фазы (Sn_4In).

Рисунок – 5 Изменение микротвердости (МПа) фольги сплава $\text{Bi}_{27}\text{In}_{38}\text{Sn}_{35}$ в зависимости от времени выдержки (ч) при комнатной температуре.

Рисунок – 6 Кривая растяжения быстрозатвердевшей фольги после 3 ч старения при комнатной температуре

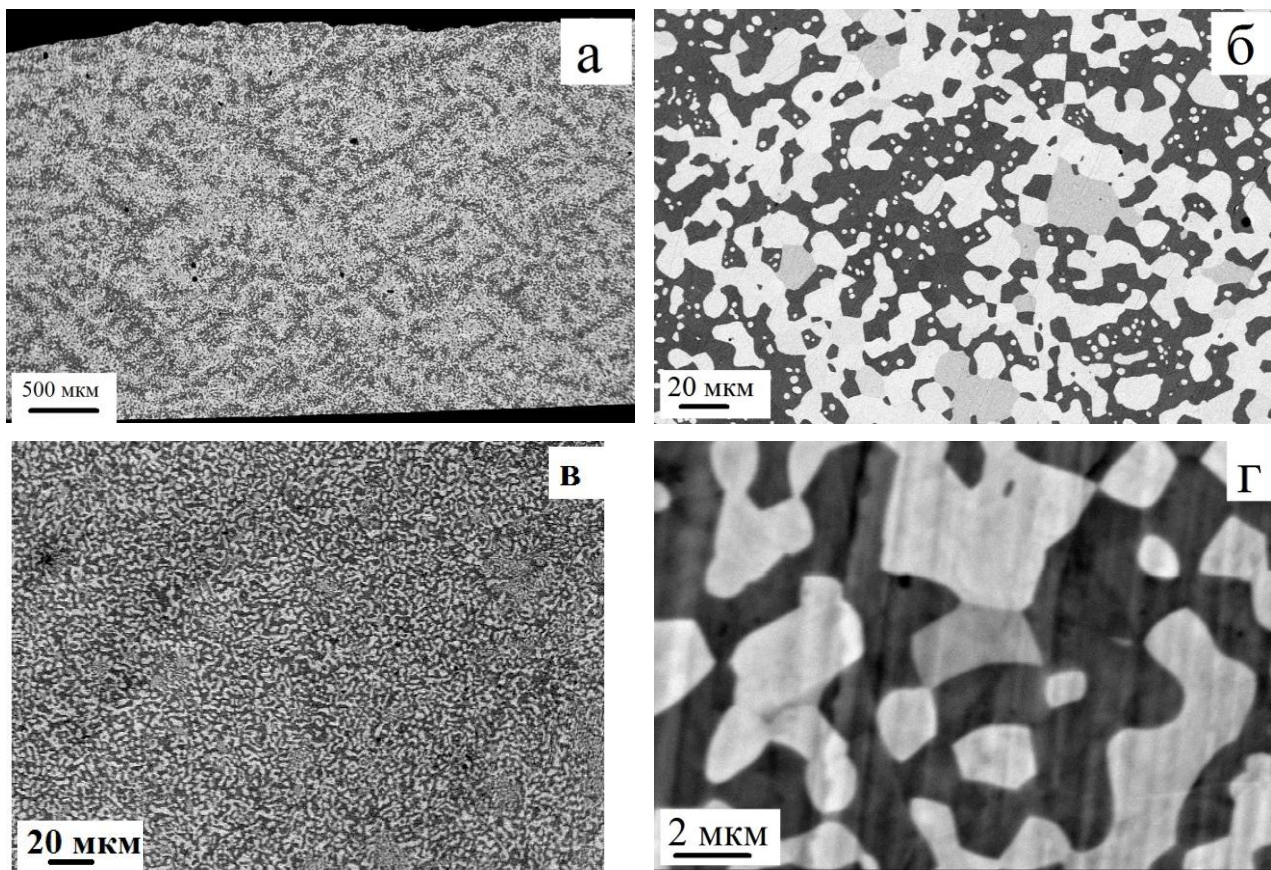


Рисунок 1

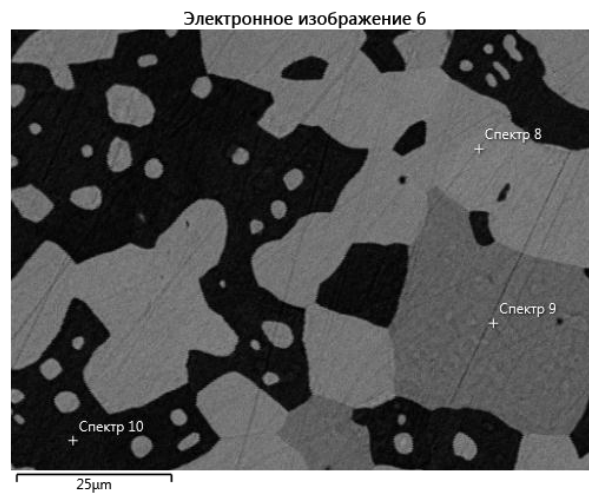


Рисунок 2

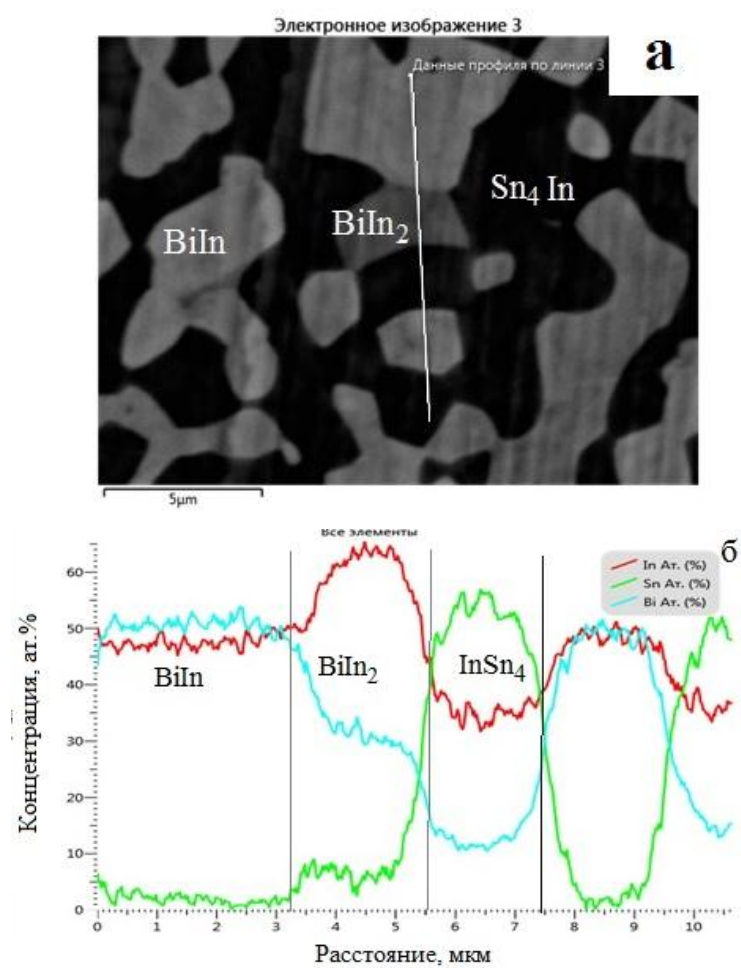
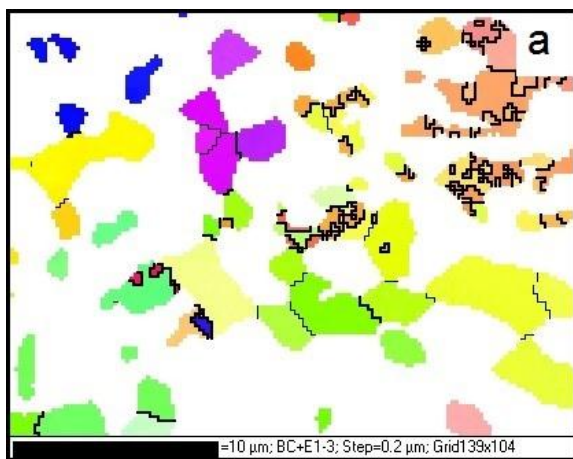
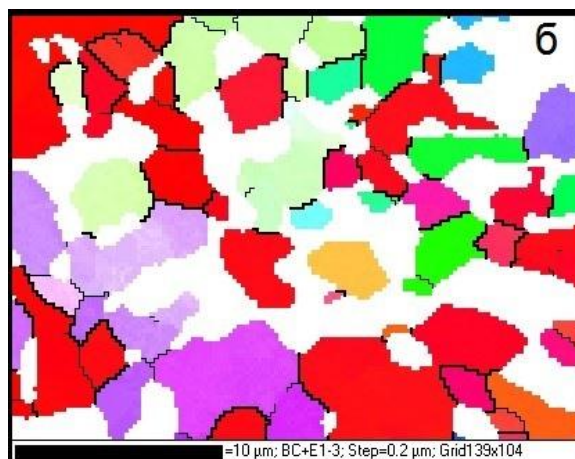


Рисунок 3



В BIn (47.2%)



Г In80Sn (52.8%)

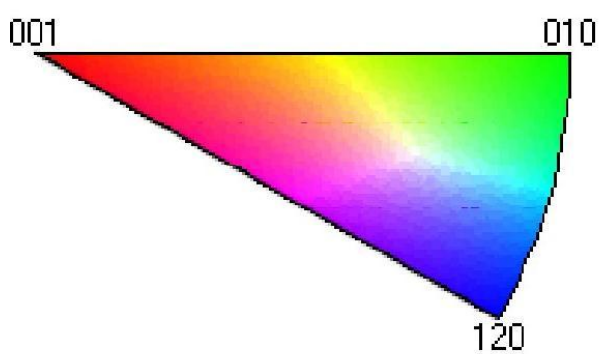
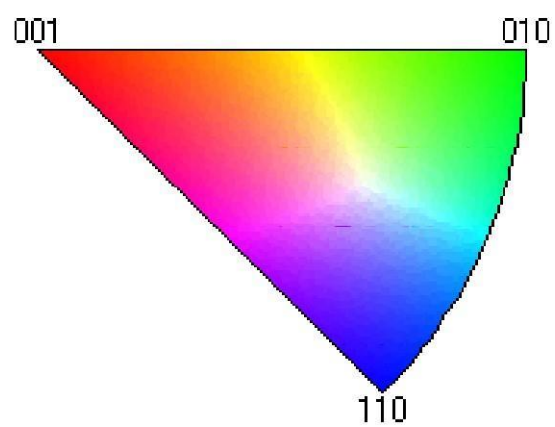


Рисунок 4

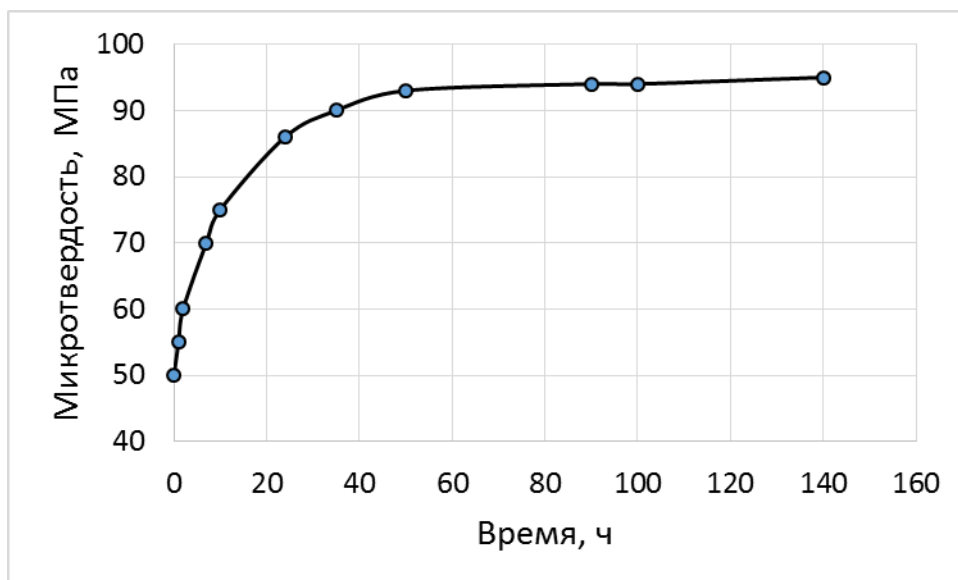


Рисунок 5

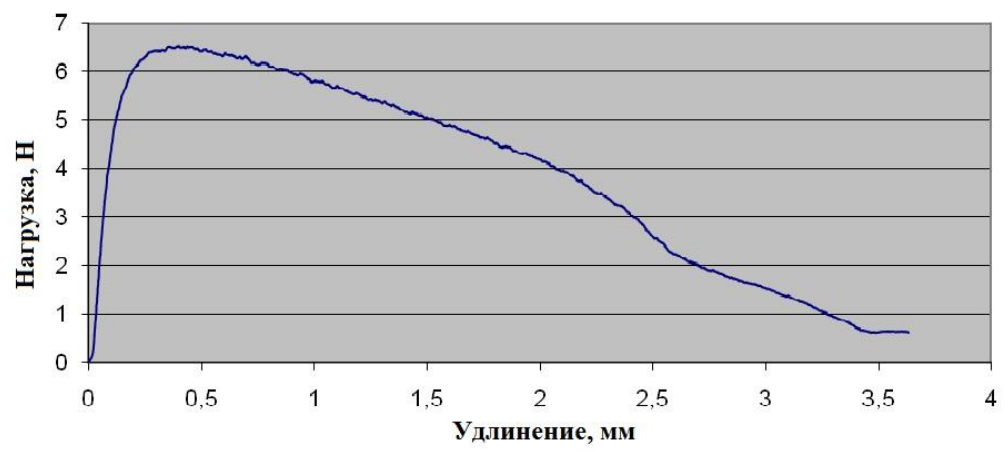


Рисунок 6